



特許願 (1)

昭和47年 8月 1日

特許庁長官 三宅 幸夫 殿

1. 発明の名称
タングステンカーバイド粉末の製造法
2. 発明者
氏名 兵庫県伊丹市昆陽字宮東1番地
住友電気工業株式会社伊丹製作所内
原 昭 夫 (ほか1名)
3. 特許出願人
住所 大阪市東区北浜5丁目15番地
名称 (213) 住友電気工業株式会社
代表者 社長 阪本 勇
4. 代理人
住所 大阪市此花区恵美島南之町60番地
住友電気工業株式会社内
(電話大阪 461-1031)
氏名 (7085) 弁護士 青木 秀実
(ほか1名)
5. 添付書類の目録
(1) 明細書 1 通
(2) 図面 1 通
(3) 委任状 1 通
(4) 願書副本 1 通
47 086127

明 細 書

1. 発明の名称
タングステンカーバイド粉末の製造法
2. 特許請求の範囲
パラタングステンアンモニウム ($5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$) もしくはタングステン酸 (H_2WO_4) に含有される WO_3 量に対して3~4当量の炭素粉末を混合し、 N_2 、 Ar ガス等の不活性雰囲気中もしくは真空中にて800℃以下の温度で加熱しこれをさらに上記雰囲気中で1000℃以上の温度で加熱し炭素含有量を0.5%以下にした後、さらに H_2 雰囲気中にて1400~2000℃の温度で加熱することとを特徴とするタングステンカーバイド粉末の製造法
3. 発明の詳細な説明
本発明はパラタングステン酸アンモニウム若しくはタングステン酸から直接 WC を安定して製造する方法に関するものである。
現在一般に工業的に採用されている WC 粉末の製造法はタングステン酸 [H_2WO_4] もしくはパラタングステンアンモニウム結晶 ($5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$) を加熱して WO_3 とした後、 H_2 中で還元す

① 日本国特許庁

公開特許公報

- ① 特開昭 49-42600
③ 公開日 昭49.(1974) 4.22
② 特願昭 47-86427
② 出願日 昭47(1972) 8.29
審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

⑤ 日本分類

7141 41 15 N22
6452 42 10 A61
6809 42 10 G52
7059 41 203C32

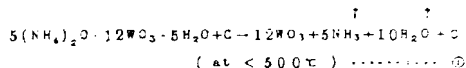
るかもしれない直接タングステン酸結晶パラタングステンアンモニウム結晶を H_2 中で還元することにより得た金属 W 粉末に炭素を加え、1400~2000℃にて炭化反応させ、 WC 粉末を得ている。

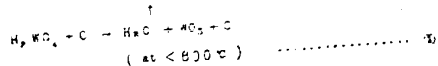
これに対してパラタングステンアンモニウムもしくはタングステン酸から直接 WC を得る方法は工程を短縮出来るばかりでなく途中の混合工程など省略でき、連続的に WC を生成させるため純度の低下を防ぐことが出来るなど数多くの利点がある。

従来タングステン酸、タングステンアンモニウムもしくは酸化タングステンから直接 WC を製造し得なかつた理由は炭素量の調整が困難であつたのと及び得られた WC 粉末の結晶が不完全であり粒度分布も不揃いであるため超硬合金原料として使用に適さなかつたことにある。

本発明者等は上記欠点を解消せる工業生産法を提供するため基礎研究を行なつた。

500℃以下ではタングステンアンモニウムはの式
の如くタングステン酸はの式
の如く反応する。

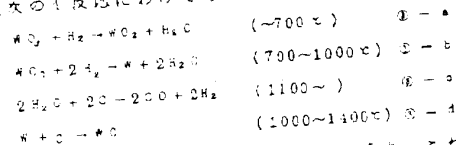




これが上の温度では W_2 との反応になると考えられる。そこで $W_2 + C$ の反応について基礎的検討を行ない炭素量の変動及び異常粒子の発生原因について検討した。

次に H_2 から直接 W_2 が生成される反応形態について説明する。

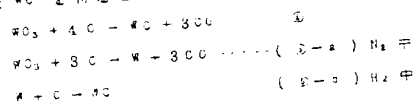
一般には W_2 と炭素粉末を混合し、タンファン炉の水素気流中で反応せられる。この反応式は $W_2 + 3C + H_2 \rightarrow WC + 3CO + H_2$ であるとして一般に言われているが本発明者らの研究の結果この反応は次の4反応にわけて考えられることがわかった。



(③+④) 反応はいわゆる水性反応であり、これが温度及び H_2 流量等によって敏感に左右されることは周知の事実である。そしてこの反応が起るために炭素量の調節が難しくなることが明らかと

を著しく縮めるといふ新たな問題も生じてくる。また H_2 ガスを使用しないで炭素中もしくは不活性ガス中でこの反応させることは知られている。しかしこれらの方法によれば完全な WC を作るためには $1700^\circ C$ 以上の温度が必要であり、また生成 WC の結合炭素量はほぼ理論的に近いが粒子内部に孔があつたりして異常結晶が出来るという問題があつた。

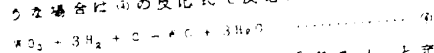
本発明者らはこれらの事情を考へて、 W_2 の還元を H_2 を使用せず炭素のみで還元せれば上記障害の原因となる H_2O の発生がないことに着眼した。しかし H_2 が炭化反応して炭としなければ最終的に理論値までの結合炭素量を持つ正常な WC が得難いので、還元過程を不活性雰囲気中で行い次に H_2 気流中で炭化せしむることにより正常な WC を得ることに成功した。反応式としては



である。すなわち(⑤+⑥)式の1段目還元を $1000 \sim 1800^\circ C$ の間で行ない、(⑥+⑦)式の2段目炭化反応を H_2 中で $1400^\circ C \sim 2000^\circ C$ の間で

時間 49-42600 (2) かつた。第1図は $W_2 + 3C$ の反応時にけるカーボン値の変動を示す。これは粉末層の厚みが 50μ である場合であり H_2 の供給が少ない場合の例である。これによれば $1000^\circ C$ までは炭素量の変動がなく、実験的にも安定して⑤の生成が認められる。さらに高温になると(⑥+⑦)の反応が起り⑤値は減少する。

ところで部分的に見た反応形態は第2図に示すように炭素層は H_2 の供給が十分に多く、また反応して発生する H_2O の放散が充分に行なわれるため、(③+④)の反応はほとんど起らない。このような場合は④の反応式で反応が進む。



従つて理論的に考えると少量の粉末でも WC と充分反応させ(⑥+④)反応が起らないようにすれば炭素量の安定した WC が生成される。これを工業的に生産するためには粉末層の厚みを薄くコントロールして H_2 ガスを充分流し、発生するガスの放散をよくすることが望ましい。しかし一工業的生産規模では短かい時間で大量に反応を進ませる必要がある。そのため(③+④)の反応が優先したと発生する水分が発熱体と反応して炉体腐蝕

行つたものである。

$W_2 + C$ の反応については炭素量の調整及び粒径、粒度分布の調整を上記方法において行えば容易に解決することがわかつた。

さらにこの考え方に従つて工業的に W_2 が直接 WC を製造することを試みた結果 $W_2 + 4C$ の混合物は2%近く水分を含むことがわかつた。

第3図はその脱水過程を示す。第3図ウツには $W_2 + C$ の混合物を H_2 気流中各温度で15分間に出た水素量(W_2 量)である。これによると $W_2 + 4C$ に含まれる水分は $100^\circ C$ の温度で出る水分と $300^\circ C$ 以上の温度で発生する水分がある。この $W_2 + 4C$ の混合物を $150^\circ C$ で加熱してもこの水分はとれない。(第3図ウ)。 $600^\circ C$ で加熱処理すると確認で発生する水分は完全にとれることがわかつた(第3図エ)。1炭化を H_2 中で行つて H_2O の発生がないようにしても $W_2 + 4C$ 混合物そのものが含有している水分が炉内で発生するため、工業ベースで大量の炭化を行う時は炭化物の炭素量、粒度分布に大きな影響を与える。またこれらの水分が炉内に残ると炉体損傷の原因ともなる。

原料 W_2O_5 及び炭素粉末の水分を完全になくし、またこれらの粉末を混合する時に水分の吸着が絶対にならないようにすることは工業的規模での生産では非常に困難である。

よつて大量に W_2O_5 から直接 WC を製造する時は、 H_2 中 1000℃ ～ 1600℃ の 1 段階還元をする前に、 H_2 中 800℃ 以下の温度で脱水処理を行う必要がある。

以上の工業ベースでの W_2O_5 の直接炭化を検討した結果脱水処理工程を必要とすれば初期原料がパラタングステンアンモニウム ($5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$) であつてもタングステン酸 (H_2WO_4) であつても 600℃ 以下で加熱処理が必要なので①式②式の如く WO_3 を原料としたものと全く同じ工程となることがわかつた。

すなわちパラタングステンアンモニウム、もしくはタングステン酸結晶に所定量の炭素粉末を十分混合し、 H_2 中 800℃ 以下の温度で加熱脱水処理し、 H_2 中 1000℃ 以上の温度で 1 次炭化、 H_2 中 1400℃ ～ 2000℃ の温度で 2 次炭化を行うことにより、 WO_3 の直接炭化と同じような考え方で WC を得ることが出来る。

するもので、従来 H_2 中もしくは真空中で直接に反応させたため工業的規模の製造法に至らなかつたのを 3 段階炭化法にて実用化したことを特徴としている。4 体的製造法としては反応時に生成するガスの放散をよくし、また 3 次炭化でカーボンを CH_4 として気体より供給するために充分気体と被反応物を接触させるように操作する方が望ましい。よつて反応時に粉末を攪拌する反応炉、もしくは回転しながら炭化する回転炭化炉にて反応させれば工業的に使用される完全な WC 粉末が得られる。

本発明の反応は 3 段階の条件があるため特願昭 48-71233 号で示されている回転炭化炉を 3 段階に組み合わせ 1 段目を H_2 雰囲気 400 ～ 800℃ とし、2 段目を H_2 雰囲気 1000 ～ 1600℃、3 段目を H_2 雰囲気 1600℃ ～ 2000℃ とし、炉の上部から連続的に流すことにより容易に WC を製造し得る。

実施例 1

200g の $5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$ 結晶に、0.33 当量の炭素粉末を混ぜボールミルにて 10 時間十分に混合した。さらにこれらの混合物に水を加えニーダーで十分混練を行つた後押出機で押

またこの時に必要となる炭素量は 800℃ 以下の加熱処理後に残る WO_3 に対して 4 当量の炭素粉末を混合すれば (3-a) (3-b) 式に従つて反応が起り得られた WC 粉末は理論値に近い炭素量を持つものが得られる。

本発明において 1 段目の加熱温度を 800℃ 以上にあげると発生する水分と炭素が反応して炭素量の変動要因となる。また 2 段目の還元行程である 2 次炭化反応を不活性雰囲気中で 1000℃ 以下で行うと (3-a) 式の反応が十分に進まず、2 次炭化後でも O_2 が残っている。この O_2 は 2 次炭化において H_2 と反応し、 H_2O となつて炭素量の変動要因となる。

また 2 次炭化を 1600℃ 以上の温度で行うと完全な WC が生成される前に粒成長が起きるため、異常結晶を持つ WC が生成される。

また 3 段目の炭化反応である、3 次炭化を 1400℃ 以下の温度で行うと結合炭素が化学量論値に達しない。また 2000℃ 以上では生成した WC が分解して再び H_2O が生成されいずれも超硬合金の原料としては実用にならない。

本発明は工業的に WC を製造することを目的と

出して $2 \times 2 \times 2$ 位の造粒粉とした。

この造粒粉末を 3 段からなる回転式炭化炉を用い (7) 式にて反応させた。第 1 段目を H_2 雰囲気 800℃ としまた 2 段目を H_2 雰囲気 1400℃ 3 段目を H_2 雰囲気 1800℃ の条件として連続的に流した。1 段目で発生する NH_3 及び H_2O は H_2 ガスと共に水槽の中を通し NH_4OH として回収した。

得られた炭化物は 2g であり WC は正常値 99.7% であつた。全炭素量 6.23% 遊離炭素量 0.10% で超硬合金原料として十分使用に達するものであつた。これを 10% の Cu 粉末と混合し 1400℃ × 1 Hr の条件で焼結した合金を得た。これは金属 W 粉末を炭化して得た WC と全く同じ特性であつた。

比較例 1

200g の $5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$ に 0.4 当量の炭素粉末を加えボールミルで混合した炭化カーボンをケースに装入し、横型タンマン炉で H_2 気流中 1800℃ で反応を行なわせた。

その結果 W 1.43 F.C 0.00 の炭素量した異常 H_2O となつてしまつた。

比較例 2

上記条件で $5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$ に 0.7

当分の炭素粉末を加えて反応を行なわせたが、T.C 2.3 C F.C 5.31%にて完全なWCとなり得なかつた。

実施例2

100gの5(NH₄)₂C₂O₄・12WO₃・5H₂O結晶に335当分の炭素粉末をボールミルにて混合し、さらに水を加えて泥状物で2時間ほど練つた。これを押出機を用いて造粒粉とした。この造粒粉を真空乾燥機で600℃で3時間減圧乾燥した。これを2段階炉からなる回転式炭化炉で反応させた。1段目はN₂雰囲気1300℃、2段目をH₂雰囲気中で1000℃の条件で行つた。導出された炭化物は粒径1μであり、T.C 6.27% F.C 0.17であつた。この炭化物は粒度分布も非常に狭つていて超硬合金の原料Wとして十分使用に値するものであつた。

実施例3

H₂WO₄粉末に3当分の炭素粉末をボールミルを用いて十分混合した。さらに水を用いて混練した後押出機にて押出して造粒粉とした。このH₂WO₄-C混合物をN₂気流中700℃で加熱した後回転炭化炉を用いてH₂中1200℃で1次炭

化を行ない、H₂中1800℃にて2次炭化を行つた。

得られた炭化物は2μであり、T.C 6.28% F.C 0.14%であつた。この炭化物に7%のC₂粉末を加えアセトン溶液中で100時間ボールミルした。乾燥後この混合粉末を造粒して1425℃×1hrにて焼結した。

得られた合金の特性は下記の様であつた。

特性値	比	硬度(H.R.)	抗折力
	14.90	91.3	23.0 kg/mm ²

組織も非常に均一であり、このWC粉末は超硬合金原料として十分使用されるものであつた。

以上の実施例においては例えはパラタングステンアンモニアまたはタンクステン酸と炭素粉末を混合したものを出発材料とするものについて示したが、必要によつてはパラタングステンアンモニア、タンクステン酸が存在しても、またモリブデン、タングステン酸化物乃至炭化物生成機能を有するものが存在していても所望量の炭素粉末を配合することによつて所望の炭化物を得ることが出来る。即ち本発明の実施に当つては、本発

明の目的、効果を損なわない範囲で他の添加物を加える等附加変更を加えることが出来るものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図はWO₃+3Cを酸中で反応させた時のカーボン値の変動を示す図表、第2図はWO₃+Cの反応モデル図、第3図はWO₃+4C混合粉末を各温度1.5分間加熱した時に発生するH₂O量(重量%)を示すものである。

代理人 弁護士 青木 秀実
代理人 弁護士 吉竹 昌司

図1 炭化温度と炭素の変動 WO₃-3C

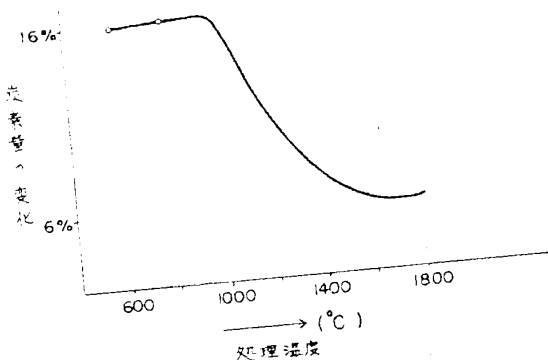
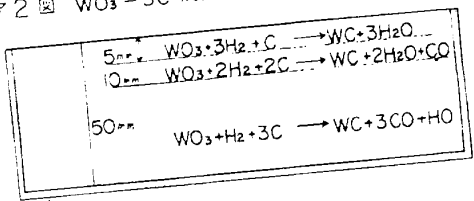
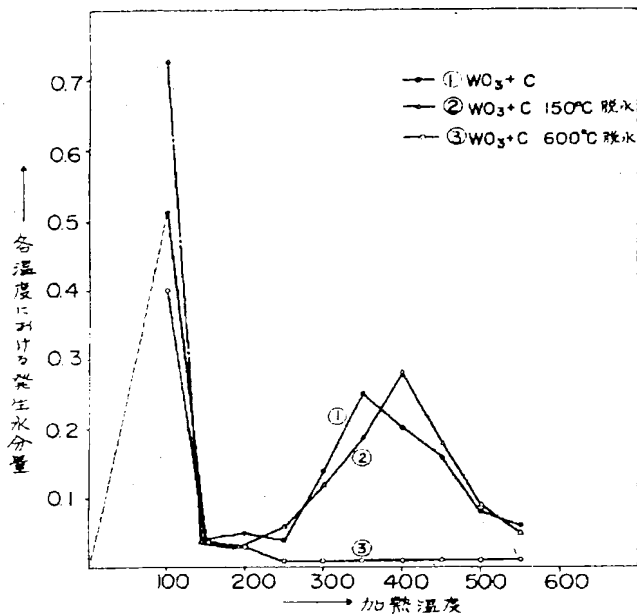


図2 WO₃-3C 反応形態図



カーボンポット

才3図 WO₃ + C混合物の脱水分過程

手続補正書

昭和47年10月5日

特許庁長官 三宅 幸夫 殿

1. 事件の表示

特 許
昭和47年 特許新案登録 第88427号

2. 発明考案の名称

タングステンカーバイド粉末の製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
住 所 大阪市東区北浜5丁目15番地
名 称 (213) 住友電気工業株式会社
代表者 社長 阪本 勇

4. 代 理 人

住 所 大阪市此花区恩貴島南之町60番地
住友電気工業株式会社内
(電話大阪 461-1031)
氏 名 (7085) 弁理士 青 木 秀 実
住 所 大阪市此花区恩貴島南之町60番地
住友電気工業株式会社内
(電話大阪 461-1031)
氏 名 (5936) 弁理士 吉 竹 昌 司

5. 補正命令の日付

昭和47年 月 日

自 発 補 正

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発 明 者

居 所 兵庫県伊丹市昆陽字宮東1番地
氏 名 住友電気工業株式会社伊丹製作所内
三 宅 雅 也

(2) 特 許 出 願 人

(3) 代 理 人

住 所 大阪市此花区恩貴島南之町60番地
住友電気工業株式会社内
(電話大阪 461-1031)
氏 名 (5936) 弁理士 吉 竹 昌 司

6. 補正の対し

明細書中、発明の詳細な説明の項

7. 補正の内容

① 明細書第7頁第11~12行目

「 $(5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O)$ 」を「 $(5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O)$ 」に訂正する。

② 明細書第10頁第13行目

「特性」を「特牲」に訂正する。

